

DE 00/000065



REC'D 01 MAR 2000

WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

PRIORITY

Die Herren Dr. Waldemar L a z i k in Graupa/Deutschland und Thomas
L o c h n e r in Pirna/Deutschland haben eine Patentanmeldung unter der
Bezeichnung

"Malatyl-Polysaccharide, deren Herstellung und Verwendung"

am 12. Januar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
chen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 B, C 07 B und C 11 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 14. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Hoß

Aktenzeichen: 199 00 764.0

Malatyl-Polysaccharide, deren Herstellung und Verwendung.

Die Erfindung betrifft Malatyl-Polysaccharide aus unsubstituierten Polysacchariden und cis-Epoxy succinat oder Epoxycarbonsäuren oder Epoxytricarbonsäuren, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung in Waschmitteln, als Verdickungsmittel, als Komplexierungsmittel für mehrwertige Kationen und als Ionentauscher für wäßrige Systeme.

Allgemeine Umsetzungen von Stärke oder Cellulose mit Epoxiden (Oxiranen), z.B. mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, zu Hydroxyalkylderivaten sind seit längerem bekannt und in vielen Veröffentlichungen beschrieben worden (z.B. K. Engelskirchen in Methoden der organischen Chemie, Bd. E20, S. 2135 ff., 1987). Hydroxyalkylstärken oder -cellulosen sind nicht-ionische Derivate, die häufig in elektrolytreichen Systemen z.B. als Verdickungsmittel verwendet werden, da sie in wäßrigen Systemen weitgehend unempfindlich (z.B. ohne Viskositätsverluste) auf Elektrolyte (Salze) reagieren.

Umsetzungen von Stärke oder Cellulose zu ionischen Derivaten sind ebenfalls häufig beschrieben worden (siehe u.a. R.L. Davidson, Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, Kap. 22, 1980). Die ionischen Derivate haben den Vorteil, daß sie in kaltem Wasser löslich sind und damit einen großen Anwendungsbereich abdecken. Carboxymethyl-Derivate (z.B. Carboxymethylstärke oder -cellulose) und oxidierte Polysaccharide sind die bekanntesten Vertreter der ionischen Derivate. Diese Derivate haben nur eine ionische Gruppe (Carboxylgruppe) pro Substituent und eignen sich nicht vorteilhaft z.B. als Co-Builder in Waschmitteln oder als Wasserenthärtungsmittel. Daneben sind auch Ester der Adipinsäure (Adipate), Bernsteinsäure (Succinate) oder Maleinsäure geläufig, die aus der Veresterung der Dicarbonsäure mit der Glucose der Stärke oder Cellulose resultieren. Dabei wird jedoch eine funktionelle Gruppe der beiden Carboxylgruppen eingebüßt. Das ist von großem Nachteil, wenn dieses Derivat als Komplexierungsmittel für mehrwertige Ionen (z.B. Calcium) dienen soll. Beispielsweise wäre diese Komplexierungseigenschaft bei Wasserenthärtungsmitteln vorteilhaft.

Diesen Vorteil würde ein Derivat nicht einbüßen, der aus Maleinsäureanhydrid und Stärke (oder Cellulose) in einer Michael-Addition im alkalischen Medium hergestellt wird. Hierbei reagiert eine Hydroxylgruppe der Glucose mit der Doppelbindung der Maleinsäure unter Bildung eines Ethers und unter Erhalt der beiden funktionellen Carboxylgruppen. Es wird dabei ein Bernsteinsäureether der Stärke gebildet (Succinylstärke; Stärkesuccinat wäre ein Bernsteinsäureester). Der Nachteil hierbei ist, daß die Ausbeuten der Maleinsäure gering sind (üblicherweise unter 10%) und der erreichbare Substitutionsgrad klein ist. Somit ist es nicht wirtschaftlich und in der Wirkung nicht ausreichend effizient. Außerdem reagiert in dieser Michael-Reaktion unter alkalischen Bedingungen das Maleinsäureanhydrid mit Stärke zum

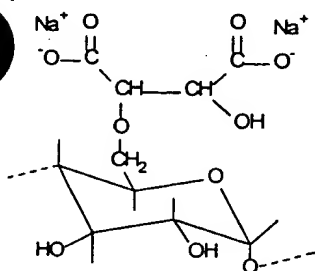
Maleinsäureester (Stärkemaleinat), wobei auch hierbei eine der beiden Carboxylgruppen als ionische Gruppe verloren geht (s. R.L. Davidson, Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, Kap. 22, S. 22-40 ff., 1980).

Gerade in Verbindung mit der natürlichen Basis von Polysacchariden besteht nach wie vor ein hoher Bedarf an Polysaccharidderivaten mit vielfältigsten funktionellen Eigenschaften. Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in der Schaffung von Polysaccharidderivaten, bei denen beide Carboxylgruppen erhalten bleiben.

Überraschend wurden neue Malatyl-Polysaccharide gefunden, die aus unsubstituierten Polysacchariden und cis-Epoxy succinat oder Epoxycarbonsäuren oder Epoxytricarbonsäuren herstellbar sind und bei deren Umsetzung die Carboxylgruppen erhalten bleiben.

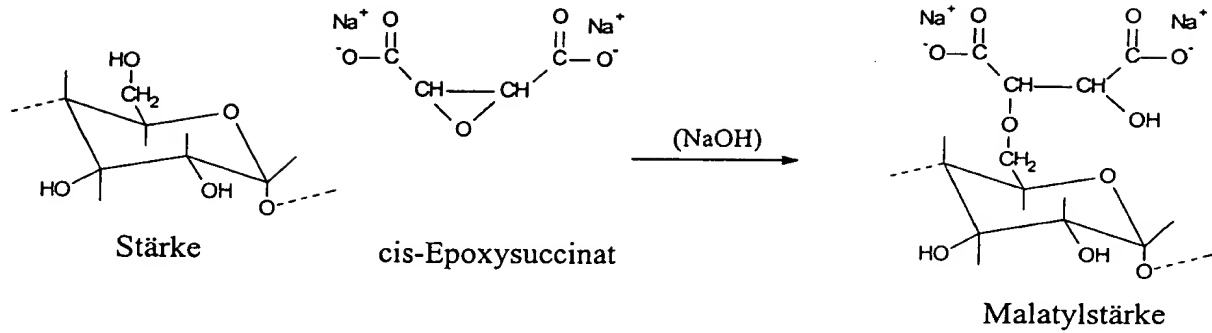
Die Herstellung der Malatyl-Polysacchariden kann sowohl mit festem Epoxysuccinat als auch mit einer Epoxysuccinatlösung realisiert werden. Dies hat den Vorteil, daß man nicht von dem reinen Epoxysuccinat ausgehen muß, sondern es in situ aus anderen preiswerten Ausgangsstoffen (in einem bekannten Verfahren) herstellen kann. So ist es z.B. möglich das cis-Epoxysuccinat aus Maleinsäure und Wasserstoffperoxid oder aus Hydrochinon und Wasserstoffperoxid herzustellen. Die Lösung kann im Vakuum eingeeengt werden und die konzentrierte Epoxysuccinatlösung wird dann als Reagenz zur alkalisierten Stärke in einer alkoholischen oder acetonischen Suspension zugegeben.

Eine vorteilhafte, erfindungsgemäße Verbindung ist Malatylstärke, ein Äpfelsäureether der Stärke der allgemeinen Formel (I).



(I)

Die Malatylstärke wird dabei aus der Umsetzung von cis-Epoxysuccinat (Dinatriumsalz der cis-Epoxybernsteinsäure) mit Stärke, in einer alkalischen Suspension, erhalten. Schema:



Die Herstellung von Epoxysuccinat selbst (und anderen Epoxycarbonsäuren) ist an mehreren Stellen beschrieben worden (DE 2213260; DE 2347224; G.B. Payne, P.H. Williams, J. Org. Chem., 24, S. 54 ff., 1959; G.B. Payne, J. Org. Chem., 24, S. 2048 ff., 1959; E. Weitz, H. Schobbert, H. Seibert, Chem. Ber., 68, S. 1163, 1935).

Die Umsetzung des cis-Epoxy succinates oder anderer Epoxycarbonsäuren mit Stärke oder Cellulose ist aber weitgehend unbekannt. Es ist bisher kein Hinweis darauf gefunden worden, daß diese Substanzen (z.B. Malatylstärke) an anderer Stelle beschrieben sind.

Es wurde auch der Versuch unternommen, mit anderen Epoxycarbonsäuren ionische Stärkederivate herzustellen. Dazu gehörten u.a. Epoxycrotonsäure, Epoxyzimtsäure, Epoxyacrylsäure oder Epoxyaconitsäure. Bei diesen Epoxycarbonsäuren wurden jedoch nur mittelmäßige bis schlechte Ausbeuten erzielt, so daß sich nur niedrige Substitutionsgrade einstellten.

Neben der Herstellung von Malatylstärke aus Epoxysuccinatlösung ist die Herstellung von Malatylstärke aus festem Epoxysuccinat und alkalisierte Stärke die elegantere Methode, da hierbei nicht die Möglichkeit gegeben ist, Begleitstoffe aus der Epoxysuccinatherstellung einzubringen. Jedoch ist ein möglicher Eintrag von Begleitstoffen nicht von großer Bedeutung, da die Malatylstärke am Ende des Herstellungsprozesses aus der Suspension filtriert und mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch gewaschen wird.

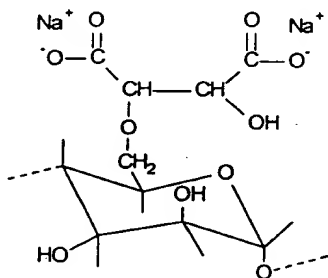
Für bessere Substitutionsausbeuten hat es sich als günstig erwiesen, mit Natronlauge einen pH-Wert von 10 – 12 in der alkoholischen Suspension einzustellen und kein höheres molares Verhältnis als 1:1 von NaOH zu Stärke zu verwenden, sondern soweit wie möglich mit geringeren Verhältnissen zu arbeiten. Vorteilhaft ist eine NaOH-Konzentration von ca. 3 – 5 mol/l. Das Verhältnis ist auch davon abhängig, welche molare Menge an cis-Epoxy succinat verwendet wird. Wird ein größeres molares Verhältnis von Epoxysuccinat/Stärke gewählt, so muß zur besseren Aktivierung der Stärke mehr NaOH eingesetzt werden (auch hier sollte das Limit NaOH/Stärke=1/1 beachtet werden). Die Ausbeuten an Epoxysuccinat betragen ca. 40 – 85 %, so daß ein Substitutionsgrad von 0,2 – 0,6 leicht einstellbar ist.

Die vollneutralisierte Malatylstärke (als Natriumsalz) mit einem Substitutionsgrad von 0,15 bis 0,6 löst sich sehr gut in kaltem Wasser, die Lösungen sind klar und haben einen pH-Wert von 7,8 – 8,1. Die nicht neutralisierte Säureform der Malatylstärke ist in Wasser schwer löslich und hat in einer 1%igen Suspension einen pH-Wert von 2,5 – 2,8.

Nach der Reaktion, kann die Malatylstärke mit Salzsäure, Essigsäure oder anderen Säuren auf einen gewünschten pH-Wert eingestellt werden. Dies wird vorteilhaft in einer alkoholischen Suspension durchgeführt, wobei der Wassergehalt des Suspensionsmediums min. 15% und max. 30% betragen sollte. Die Einstellung des pH-Wertes hat einen großen Einfluß auf die Endeigenschaften der Malatylstärke. Bei der Trocknung von teilneutralisierten Malatylstärken, die einen pH-Wert von 3,0 – 7,5 aufweisen, bilden sich inter- und intramolekulare Vernetzungen, die dazu führen, daß die Malatylstärke in Wasser unlöslich wird und viskose bis hochviskose Gele bildet.

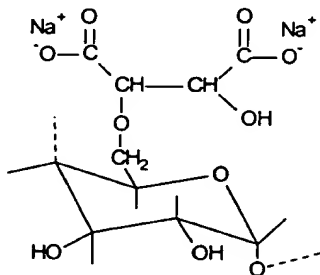
Eine weitere vorteilhafte, erfindungsgemäße Verbindung ist die Gruppe der Malatylgalaktomannane der allgemeinen Formel (IIa) auf Basis Mannose

IIa



und/oder der allgemeinen Formel (IIb) auf Basis Galaktose.

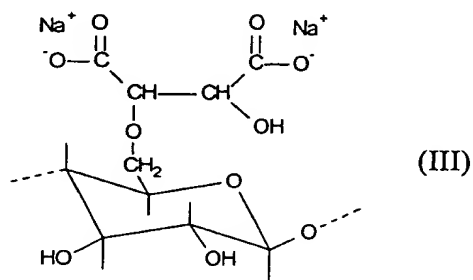
IIb



In Analogie zur Herstellung von Malatylstärke, läßt sich Malatylguaran aus cis-Epoxy succinat und Guaran (aus der Gruppe der Galaktomannane) darstellen. Die Herstellung von Malatylguaran erfolgt ebenfalls in Suspension. Als Vorteilhaft hat sich Methanol und Isopropanol mit ca. 20 % Wasser erwiesen. Die Alkalisierung sollte mit Natronlauge bei ca.

20 °C erfolgen. Die Ausbeuten bezogen auf cis-Epoxy succinat sind etwas geringer als bei Malatylstärkeherstellung. Die Lösungen von Malatylguaran sind viskoser als von Malatylstärke.

Eine weitere vorteilhafte, erfindungsgemäße Verbindung ist Malatylcellulose der allgemeinen Formel (III)



Malatylcellulose läßt sich aus Cellulose und cis-Epoxy succinat herstellen. Vorteilhaft ist die Ausführung der Reaktion in Isopropanol mit insgesamt ca. 20 % Wasser und einer vorhergehenden Alkalisierung mit Natriumhydroxid bei ca. 15 °C. Eine Erwärmung während der Alkalisierung bringt keine Vorteile. Die Ausbeuten bezogen auf cis-Epoxy succinat sind schlechter als bei Malatylstärkeherstellung. Die Lösungen von Malatylcellulose sind viskoser als von Malatylstärke.

Die End Eigenschaften von Malatylcellulose und -guaran lassen sich ebenfalls über die Einstellung des pH-Wertes vor der Trocknung variieren, so daß sich auch hierbei Vernetzungen einstellen lassen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich aufgrund ihrer Eigenschaften in ihrer unvernetzten Form, als Komplexierungsmittel für mehrwertige Kationen z.B. in Waschmitteln. In der vernetzten Form eignen sie sich als Verdickungsmittel, da sie in Wasser unlöslich sind, stark quellen und Gele bilden. Je nach Dichte der Vernetzung bilden leicht oder hoch viskose Gele. Bei sehr starker Vernetzung sind sie nur gering quellfähig und können z.B. als Ionenaustauscher für wäßrige Systeme verwendet werden.

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Malatylstärke aus Kartoffelstärke und Dinatrium-Epoxy succinat aus Maleinsäure

Schritt 1A:

Maleinsäure reagiert sehr schnell mit H_2O_2 und 2 Mol-% eines Katalysators in nur 1,5 Stunden bei 65°C vollständig zu Dinatrium-Epoxysuccinat in nahezu quantitativer Ausbeute: Maleinsäure + H_2O_2 + NaOH + Natriumwolframat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

In einen 1-Liter-Rundkolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter wird eine Lösung aus 116 g (1,0 Mol) Maleinsäure in 300 ml Wasser eingebracht. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 60 g (1,5 Mol) NaOH in 100 ml Wasser zugegeben. Bedingt durch die freiwerdende Neutralisationswärme steigt die Temperatur auf ca. 70°C . In die warme Lösung werden 6,6 g (0,02 Mol) Natriumwolframat zugefügt.

Eine pH-Elektrode wird in die Lösung eingetaucht und mit 1,2 Mol 30 %-iger H_2O_2 (123 ml bzw. 136 g; bei 35 %-iger H_2O_2 sind es 103 ml bzw. 117 g) versetzt. Die exotherme Reaktion wird 15 Minuten mit einem Wasserbad bei 65°C gehalten, wobei der pH-Wert von ca. 5,5 auf 4 fällt. Mit einer Lösung aus 0,5 Mol (20 g) NaOH in 100 ml Wasser wird die Reaktionslösung durch tropfenweise Zugabe bei min. pH 4 gehalten. Nach 1 – 1,5 Stunden Rühren bei ca. 65°C wird die Lösung auf 40°C abgekühlt und mit dem Rest der letzten NaOH-Lösung versetzt.

Die Lösung wird bei $30 - 40^\circ\text{C}$ unter Vakuum auf ca. 300 ml eingedampft.

Schritt 1B:

190 g (1,0 Mol) Kartoffelstärke (Feuchtigkeitsgehalt: 15 %) werden in 500 ml Ethanol in einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstetem Vierhalsglaskolben suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren innerhalb von 5 Min. mit 80 g einer 50 Gew.-%igen Natronlauge versetzt. Es wird 30 Min. bei einer Temperatur von $20 - 25^\circ\text{C}$ nachgerührt. Dann werden 150 ml der eingedampften Epoxysuccinat-Lösung aus Schritt 1A bei 25°C in den Kolben gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 Minuten auf 70°C erwärmt und 4 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf $20 - 25^\circ\text{C}$ wird die Suspension filtriert und der Rückstand zwei mal mit 80 %igem Methanol und mit reinem Methanol gewaschen. Die Malatylstärke wird bei 110°C im Umlufttrockenschrank auf eine Restfeuchte von ca. 5 – 10 % getrocknet. Es wird ein Substitutionsgrad $\text{DS} = 0,35$ erreicht (Titration der Säureform). Nachfolgend wird diese Malatylstärke mit MS/W bzw. MS35/W bezeichnet.

Ausführungsbeispiel 2

Malatylstärke aus Kartoffelstärke und Dinatrium-Epoxysuccinat aus Hydrochinon

Schritt 2A:

Dinatrium-Epoxysuccinat aus: Hydrochinon + H_2O_2 + NaOH

Die Oxidation des Hydrochinons durch Alkali und H_2O_2 verläuft - über das Chinon - genau so, wie die des Chinons selbst. Für präparative Zwecke ist es daher einfacher, vom

Hydrochinon auszugehen. Die Reaktion geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich und wird schließlich äußerst stürmisch. Bei passender Wahl der Reaktionsbedingungen und -Gefäße ist jedoch eine Kühlung unnötig.

In einem 5 Liter Becherglas mit Magnetrührer, erwärmt man unter Rühren 110 g (1 Mol) Hydrochinon zusammen mit 690 ml 35 %igem (8 Mol) H_2O_2 auf 70 – 80 °C (wobei so gut wie keine Gasentwicklung eintritt) und läßt dann aus einem Tropftrichter eine NaOH-Lösung (aus 120 g NaOH und 500 ml Wasser) so schnell bzw. so langsam zufließen, daß die stürmisch verlaufende Reaktion nicht allzu heftig wird. Die Mischung färbt sich bei NaOH-Zugabe dunkel braunrot und erwärmt sich zusätzlich. Etwa 5 Minuten nach beendeter NaOH-Zugabe ist die Umsetzung beendet und die Lösung entfärbt. Die Lösung wird bei 30 – 40 °C unter Vakuum auf 200 – 300 ml eingedampft.

Schritt 2B:

190 g (1,0 Mol) Kartoffelstärke (Feuchtigkeitsgehalt: 15 %) werden in 500 ml Ethanol in einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstetem Vierhalsglaskolben suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren innerhalb von 5 Min. mit 80 g einer 50 Gew.-%igen Natronlauge versetzt. Es wird 30 Min. bei einer Temperatur von 20 – 25 °C nachgerührt. Dann werden 150 ml der eingedampften Epoxysuccinat-Lösung aus Schritt 2A bei 25 °C in den Kolben gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 Minuten auf 70°C erwärmt und 4 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 – 25 °C wird die Suspension filtriert und der Rückstand zwei mal mit 80 %igem Methanol und mit reinem Methanol gewaschen. Die Malatylstärke wird bei 110 °C im Umlufttrockenschrank auf eine Restfeuchte von ca. 5 – 10 % getrocknet. Es wird ein Substitutionsgrad $\text{DS} = 0,15$ erreicht (Titration der Säureform). Nachfolgend wird diese Malatylstärke mit MS/H bzw. MS15/H bezeichnet.

Ausführungsbeispiel 3

Malatylstärke aus Kartoffelstärke und Dinatrium-Epoxysuccinat

Schritt 3A:

Herstellung von Dinatrium-Epoxysuccinat, wie in Schritt 1A. Isolierung:

Die Lösung wird bei 30 – 40 °C unter Vakuum auf 300 ml eingedampft und unter Rühren in 1,5 Liter Aceton eingebracht, um 160 g farbloses Dinatrium-Epoxysuccinat auszufällen. Das gefällte Produkt wird filtriert und mit Aceton gewaschen.

Schritt 3B:

190 g (1,0 Mol) Kartoffelstärke (Feuchtigkeitsgehalt: 15 %) werden in 400 ml Ethanol in einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstetem Vierhalsglaskolben

suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren innerhalb von 5 Min. mit 80 g einer 50 Gew.-%igen Natronlauge versetzt. Es wird 30 Min. bei einer Temperatur von 20 – 25 °C nachgerührt. Dann werden 150 g (0,85 Mol) festes Dinatrium-Epoxysuccinat aus Schritt 3A bei 25 °C in den Kolben portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 Minuten auf 50 °C erwärmt und 4 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Suspension wird mit Essigsäure (99 %ig) auf pH 8 – 9 neutralisiert, dann filtriert und der Rückstand zwei mal mit 80 %igem Methanol und mit reinem Methanol gewaschen. Die Malatylstärke wird bei 110 °C im Umlufttrockenschrank auf eine Restfeuchte von ca. 5 – 10 % getrocknet. Es wird ein Substitutionsgrad DS = 0,5 erreicht (Titration der Säureform). Nachfolgend wird diese Malatylstärke mit MS05 bezeichnet.

Ausführungsbeispiel 4

Malatylguaran aus Guarmehl und Dinatrium-Epoxysuccinat

42 g (0,26 Mol) Guarmehl (Feuchtigkeitsgehalt: 9 %) werden in 400 ml Isopropanol und 60 ml Wasser in einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstetem Vierhalsglaskolben suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren mit 20 g einer 50 Gew.-%igen Natronlauge versetzt. Es wird 30 Min. bei einer Temperatur von 20 °C gerührt. Dann werden 31 g (0,176 Mol) festes Dinatrium-Epoxysuccinat aus Schritt 3A bei 25 °C in den Kolben portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C erwärmt, 4 Std. bei dieser Temperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Die abgekühlte Suspension wird mit Essigsäure (99 %ig) auf pH 8 – 9 neutralisiert, dann filtriert und der Rückstand zwei mal mit 80 %igem Methanol und mit reinem Methanol gewaschen. Das Malatylguaran wird bei 110 °C im Umlufttrockenschrank auf eine Restfeuchte von ca. 5 – 10 % getrocknet. Es wird ein Substitutionsgrad DS = 0,4 erreicht (Titration der Säureform).

Ausführungsbeispiel 5

Malatylcellulose aus pulverisierter Fichtencellulose und Dinatrium-Epoxysuccinat

41 g (0,25 Mol) Cellulose (Feuchtigkeitsgehalt: 4 %) werden in 400 ml Isopropanol und 80 ml Wasser in einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstetem Vierhalsglaskolben suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren mit 10 g Natriumhydroxid (Schuppen) versetzt. Es wird 60 Min. bei einer Temperatur von ca. 15 °C gerührt. Dann werden 53 g (0,3 Mol) festes Dinatrium-Epoxysuccinat (s. Schritt 3A) bei 25 °C in den Kolben portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 Minuten auf 70 °C erwärmt und 4 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Die auf 25 °C abgekühlte Suspension wird mit Essigsäure (99 %ig) auf pH 8 – 9 neutralisiert, dann filtriert und der Rückstand zwei mal mit 80 %igem Methanol und mit reinem Methanol gewaschen. Die

Malatylcellulose wird bei 110 °C im Umlufttrockenschrank auf eine Restfeuchte von ca. 5 – 10 % getrocknet. Es wird ein Substitutionsgrad $DS = 0,6$ erreicht (Titration der Säureform).

Die Strukturuntersuchungen mittels Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR) zeigen, daß es sich hierbei um Stärke-Derivate handelt, die eindeutig Carboxylgruppen enthalten (s. hierzu **Fig. 1 bis 4** für FT-IR und **Fig. 5 und 6** für ^{13}C -NMR, sowie vergleichende Tabelle 1 und Tabelle 2). Die typischen Stärke-Banden zeigen sich bei 1021 bis 1236 cm^{-1} und die Banden für die Carboxylgruppen sind bei 1609 bzw. 1607 cm^{-1} ($-\text{COO}^-$) und bei 1703 bzw. 1706 ($-\text{COOH}$) deutlich zu erkennen. Es sind dabei keine Ester-Banden bei ca. 1760 cm^{-1} vorhanden. Die Resonanzpeaks vom Kohlenstoff der Carboxylgruppen können bei 178,2 bzw. 176,5 ppm identifiziert werden. Auch hier fehlen Resonanzpeaks vom Ester bei ca. 160 ppm, so daß von einem Ether ausgegangen werden kann.

Die Untersuchungen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) zeigen eindeutig, daß es sich hierbei um die gewünschten hochmolekularen Stoffe handelt (s. dazu **Fig. 7 und 8** für MS15/H sowie **Fig. 9 und 10** für MS35/W). Die Molmassen betragen ca. 2 bis 8 Millionen g/mol. Eine 1%ige Lösung hat eine mittlere Viskosität von 500 – 1000 mPa.s (je nach Substitutionsgrad).

Tabelle 1: Vergleiche der Banden (cm^{-1}) der FT-IR-Spektren (Fig. 1 und 2)

MS35/W	MS15/H	Kartoffelstärke
530	529	525
576	577	580
--	--	615
708	709	710
762	763	762
848	850	855
931	931	931
1021	1022	1022
1082	1082	1081
1156	1156	1158
1236	1236	1236
1391	1370	1364
1607	1609	--
--	--	1650
1706	1703	--

Tabelle 2: Vergleiche der Resonanzpeaks (ppm) der ^{13}C -NMR-Spektren (Fig. 5 und 6).

MS15/H	MS35/W
61,2	61,2
70,1	
71,8	71,8
72,1	72,1
73,8	73,8
77,8	77,8
80,0	
81,6	
82,5	83,8
100,1	100,1
176,5	178,2

Die Malatyl-Derivate sind stabil und lassen sich problemlos lagern, so daß sich keine Struktur- oder Eigenschaftsänderungen ergeben (bei durchschnittlich 25 ± 3 °C und 60 ± 5 % Luftfeuchtigkeit).

Ausführungsbeispiel 6 Verwendung als Komplexierungsmittel

Die Bestimmung erfolgt nach der Calciumcarbonat-Methode. Dazu werden 1 g Malatylstärke in 100 ml destilliertem Wasser gelöst, mit 10 ml einer 2%igen Natriumcarbonat-Lösung versetzt und mit einer Calciumacetat-Monohydrat-Lösung (mit 44,1 g/l) bis zur dauernden Trübung titriert.

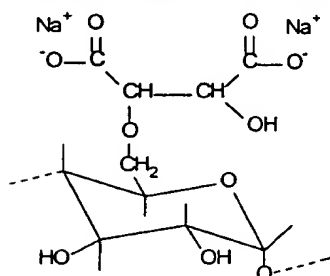
Tabelle 3: Komplexierungsergebnisse

Substanz	DS	mg/g
Malatylstärke MS/H	0,15	110
Malatylstärke MS/W	0,35	225
Malatylstärke MS05	0,5	320
Bernsteinsäure, Dinatrium (Vergleich)		250
Pentanatriumtriphosphat (Vergleich)		200

Nach dieser Methode ist das Komplexierungsverhalten der erfindungsgemäßen Substanz Malatylstärke besser als das der reinen Bernsteinsäure und des Pentanatriumtriphosphates, bezogen auf die eingesetzte Masse (in mg/g). Zudem wurde beobachtet, daß die gebildete Trübung (CaCO_3) beim Einsatz von Malatylstärke sich nicht sofort absetzte, sondern die Sedimentation der Trübung mehrere Stunden dauerte und beim Einsatz von MS/H sich erst nach Tagen absetzte.

Patentansprüche:

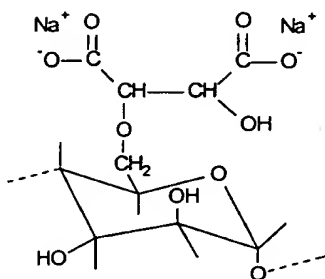
1. Malatyl-Polysaccharide erhältlich durch Umsetzung von unsubstituierten Polysacchariden und cis-Epoxy succinat oder Epoxycarbonsäuren oder Epoxytricarbonsäuren.
2. Verbindung nach Anspruch 1, nämlich Malatylstärke der allgemeinen Formel (I)



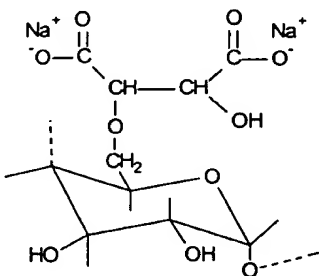
3. Verbindung nach Anspruch 1, nämlich Malatylgalaktomannan der allgemeinen Formel

IIa

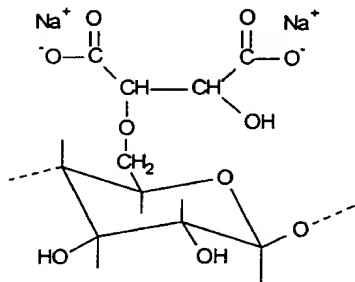
und/oder



IIb



4. Verbindung nach Anspruch 1, nämlich Malatylcellulose der allgemeinen Formel (III).



5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man unsubstituierte Polysaccharide mit cis-Epoxy succinat oder analogen Epoxydicarbonsäuren oder Epoxytricarbonsäuren

umsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion und die Umsetzung von Stärke mit Epoxysuccinat in Suspension oder in einer Festphasenreaktion durchgeführt wird.
7. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Verdickungsmittel, oder als Komplexierungsmittel für mehrwertige Kationen oder als Ionentauscher für wäßrige Systeme.

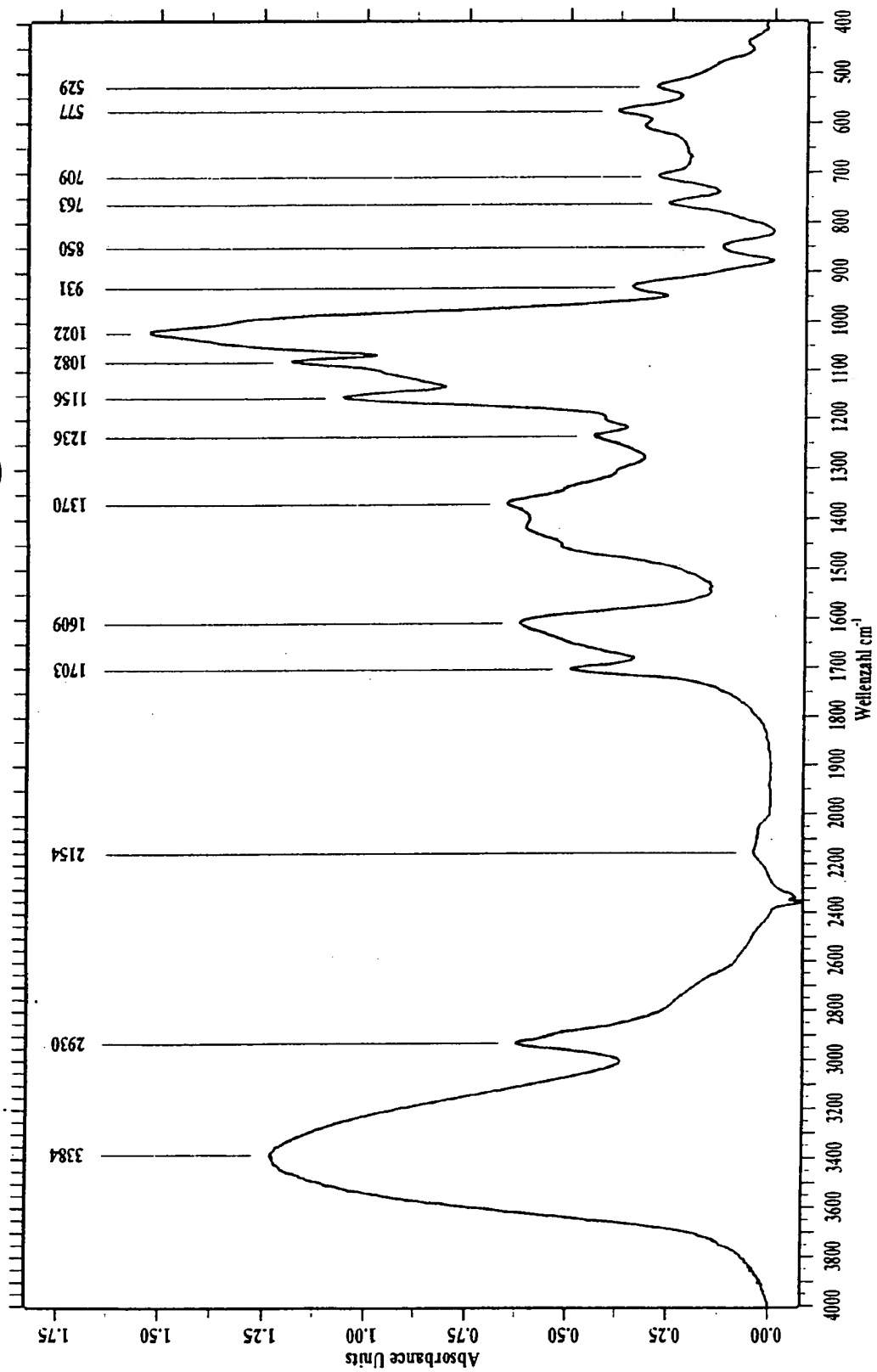
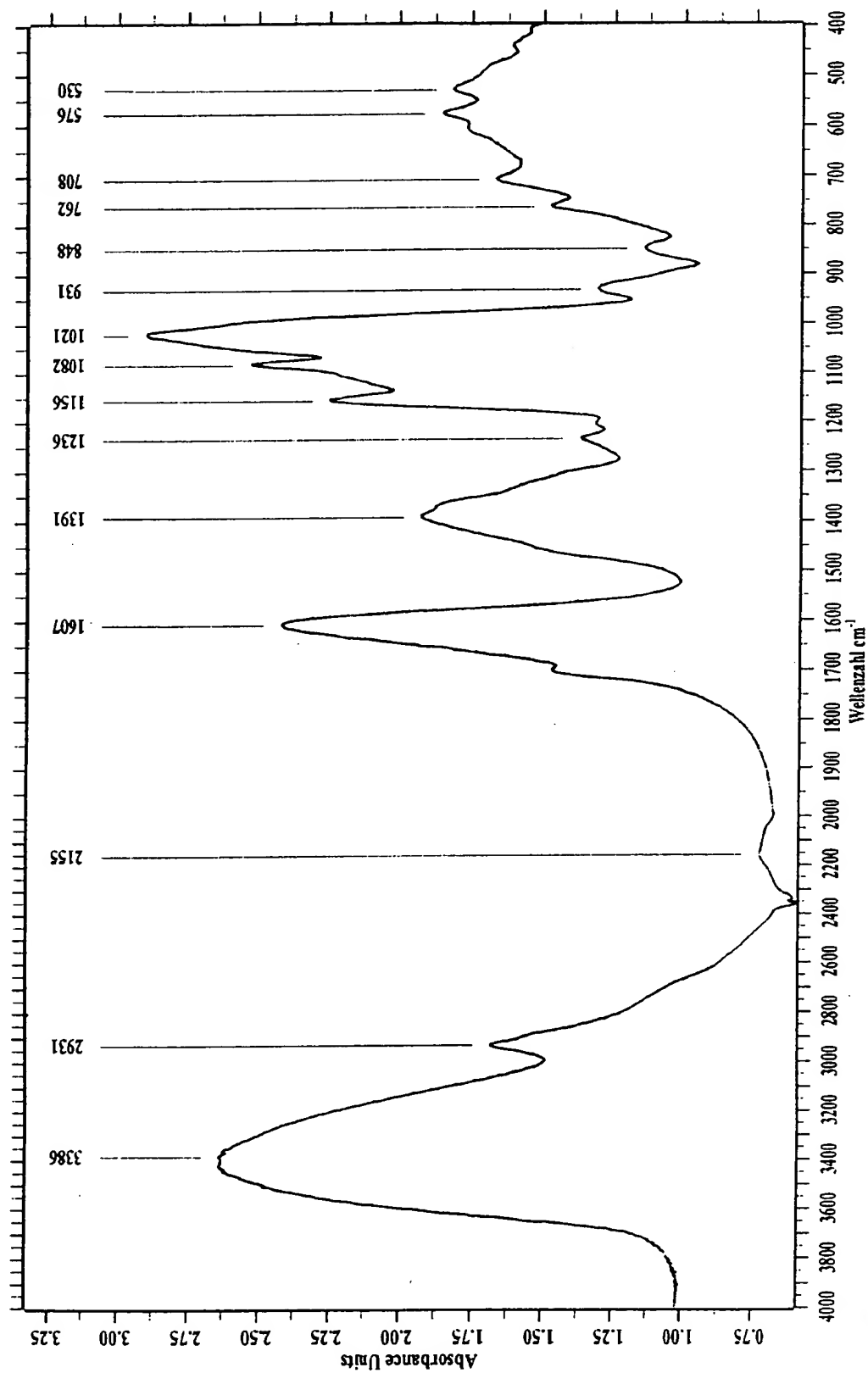


Fig. 1

Probe : Malatylstärke/Hy	Frequenz-Bereich: 3999.6401 - 399.1926	Anzahl der Scans : 50
Methode : KBr	Auflösung: 4.0	Scan-Dauer: 48.0520 (sec)
	Stützpunkte: 2	Aquisition : Double Sided Forward-Backward



Probe : Malarylstärke/W	Frequenz-Bereich: 3999,6401 - 399,1926	Anzahl der Scans : 50
Methode : KBr	Auflösung: 4,0	Scan-Dauer: 48,0463 (sec)
Datei: MS_W_DIA.0	Stützpunkte: 2	Aquisition : Double Sided, Forward-Backward

Fig. 2

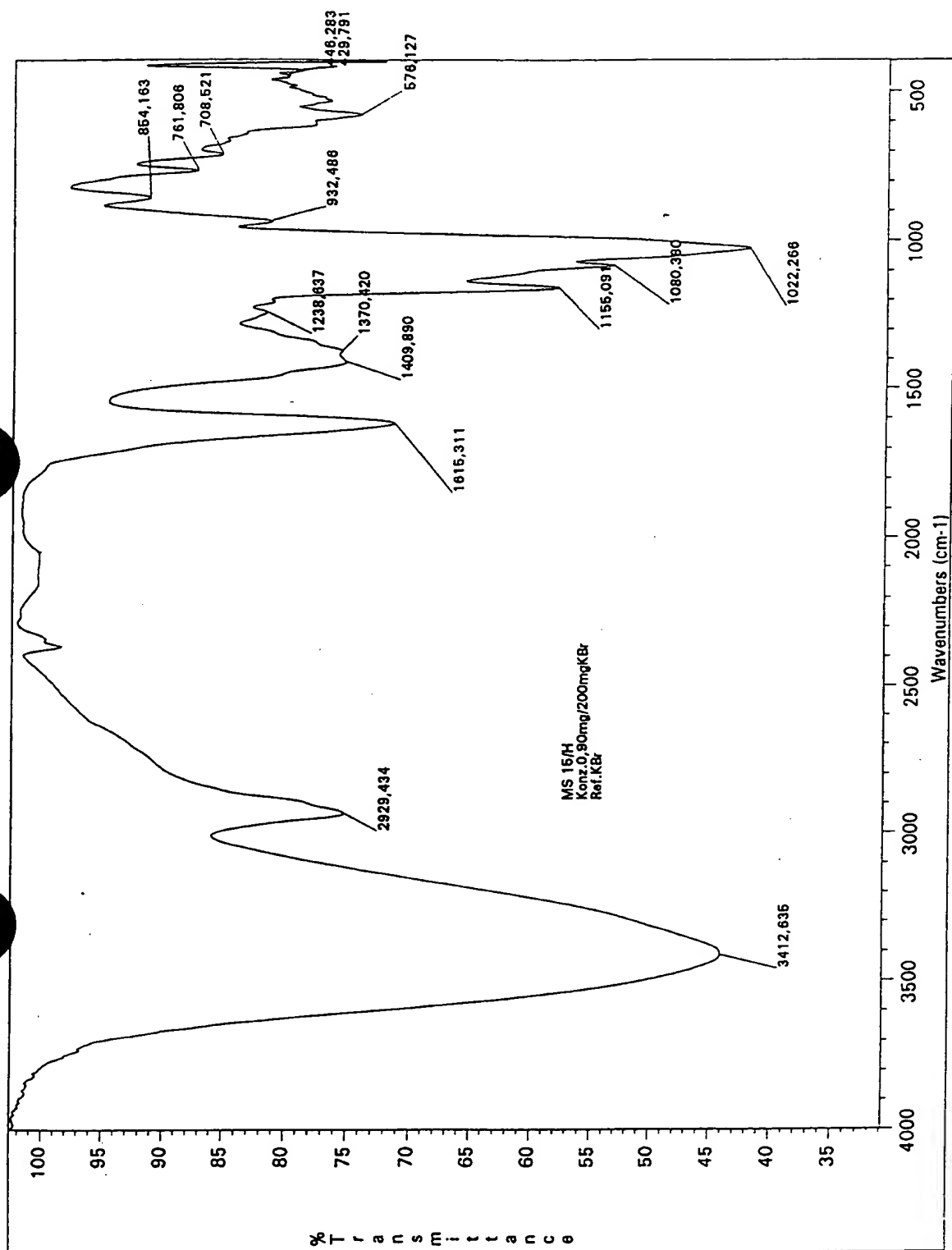


Fig. 3

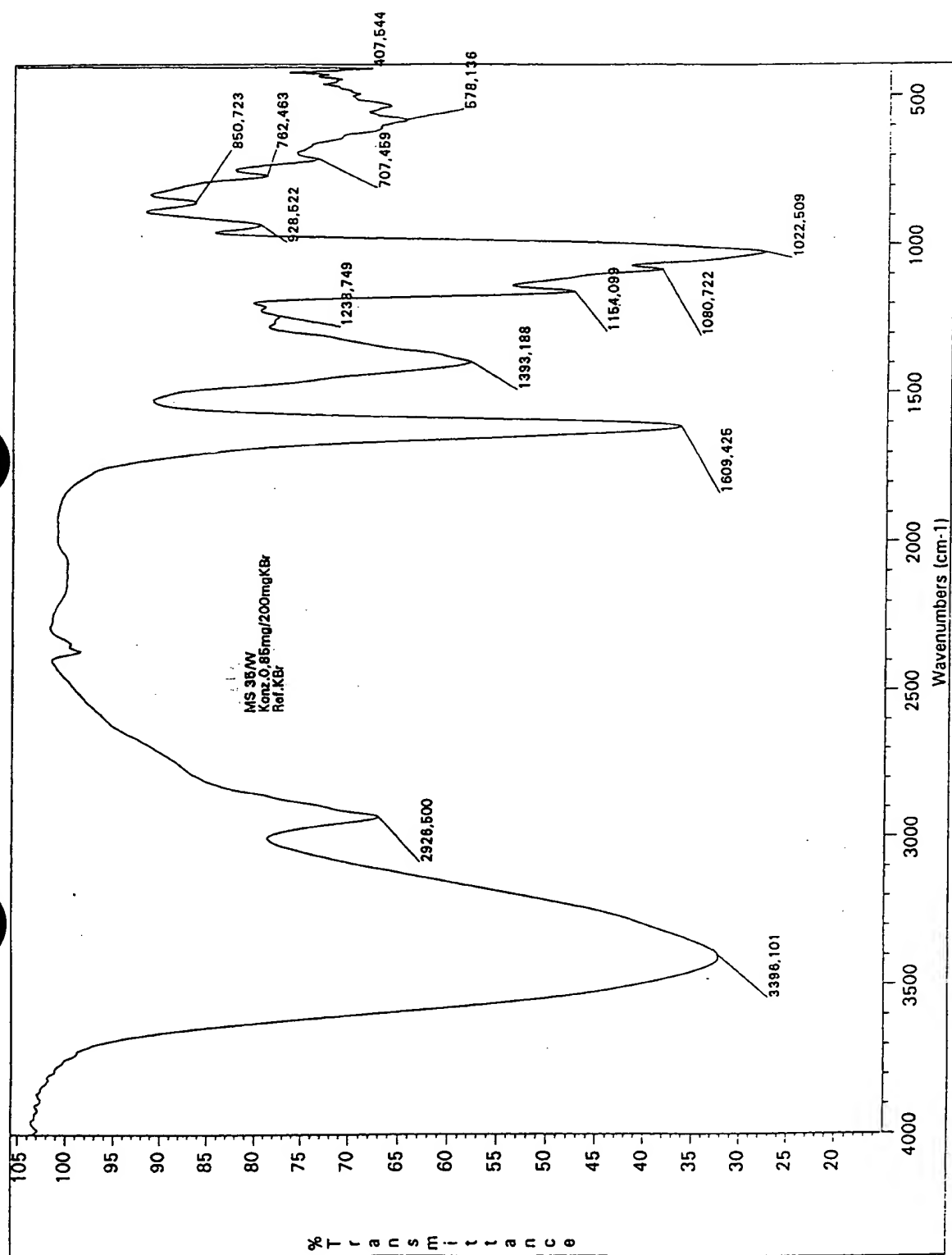


Fig. 4

Current Data Parameters

EXPNO 152
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Time 9.14
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zgpg30
TD 8192
SOLVENT D2O
NS 10000
DS 4
SMH 26881.721 Hz
FIDRES 3.281450 Hz
AQ 0.1524212 sec
RG 7298.2
DM 18.600 usec
DE 4.50 usec
TE 300.0 K
D12 0.00000500 sec
PL13 19.00 dB
D1 0.65000002 sec
CPDPRG2 waltz16
P31 100.00 usec
SF02 400.1320000 MHz
NUC2 1H
PL2 -3.00 dB
PL12 16.00 dB
P1 8.60 usec
DE 4.50 usec
SF01 100.6243412 MHz
NUC1 13C
PL1 0.00 dB
D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters

SF 32768
SF 100.6127716 MHz
H0W EN
SSB 0
LB 10.00 Hz
GB 0
PC 1 10

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
FIP 188.999 pum
F1 19015.76 Hz
F2P 46.325 pum
F2 4650.92 Hz
PPMCK 7.13371 pum/1
H/CN /17 /4200 Hz/1e

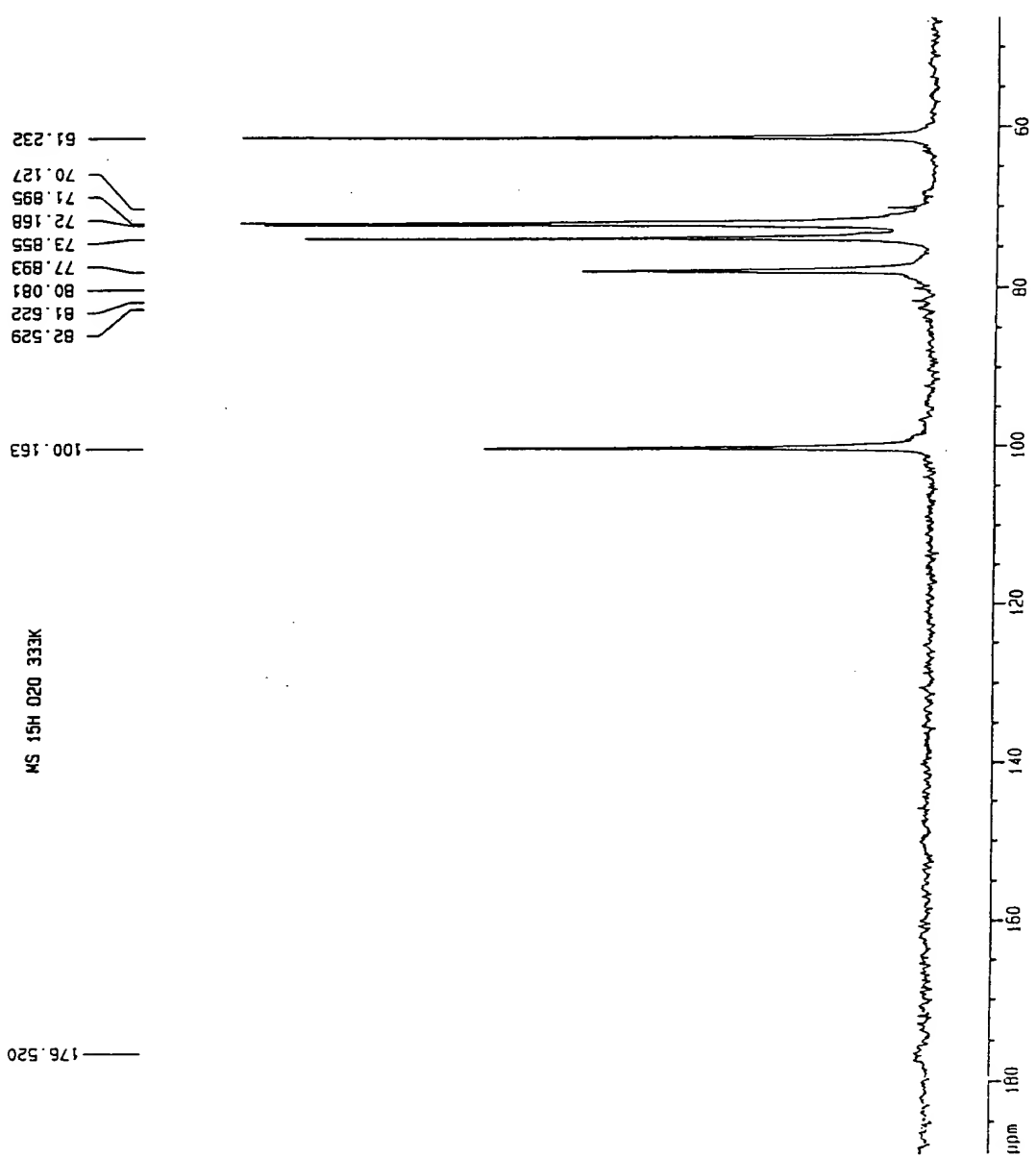


Fig. 5

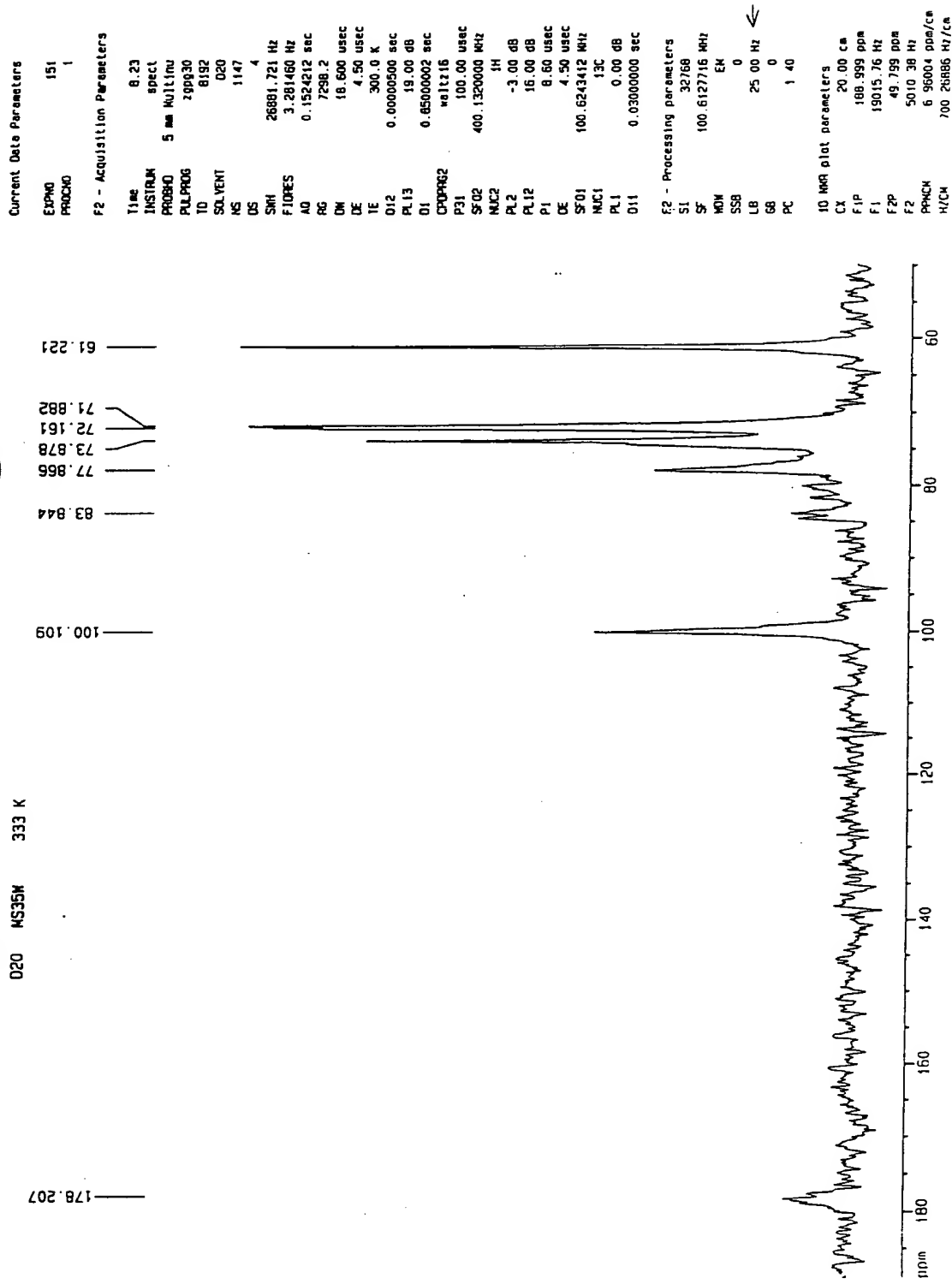
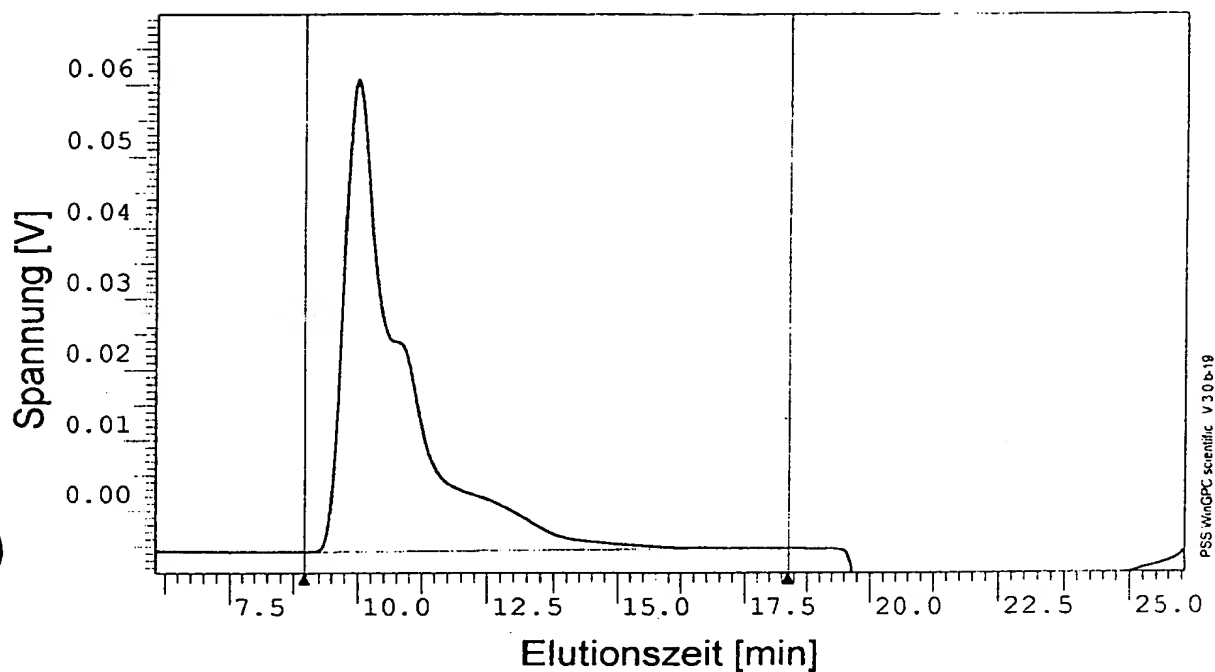


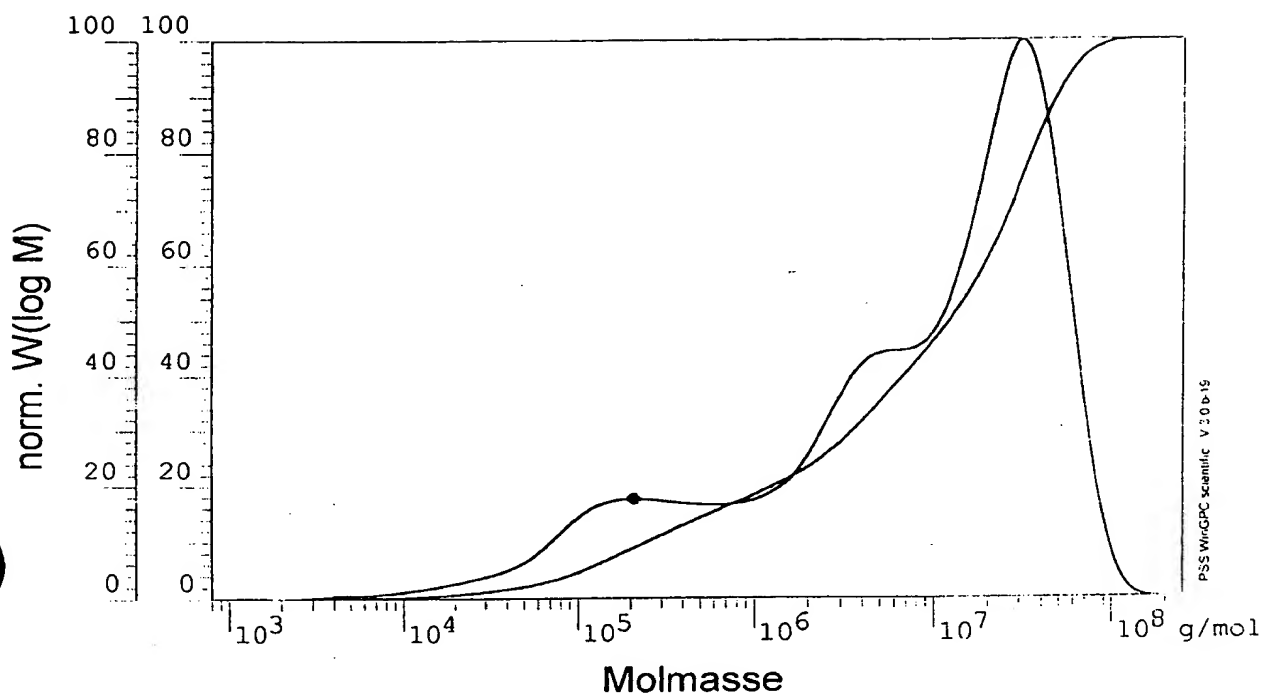
Fig. 6



Probe :	Malatylstärke/Hy		
Messwerte von :	Montag	6.054 ml	
Messwerte bis :	Montag	26.054 ml	
Eichfile :	pull-no3.EIC	Eluent :	
MHK - A :	7.140E-01	Bidest. H2O	
Int.Stand.-E :	0.000 ml	MHK - K :	
Pumpe :	TSP P100	Int.Stand.-M :	
Konzentration :	1.000 g/l	Flußrate :	
Säule 1 :	HB 40 VOR	Injektvolumen :	
Säule 2 :	HB 1000	Temperatur :	
Säule 3 :	HB 40	Temperatur :	
Detektor 1 :	Shodex RI	Temperatur :	
Operator :		Versatz :	
		Messintervall :	

Peak	Komponente	VP [ml]	F [V*ml]	F [%]	C [g/l]	C [%]
A :						
Summe			0.0000	100.0000	0.0000	100.0000

Fig. 7

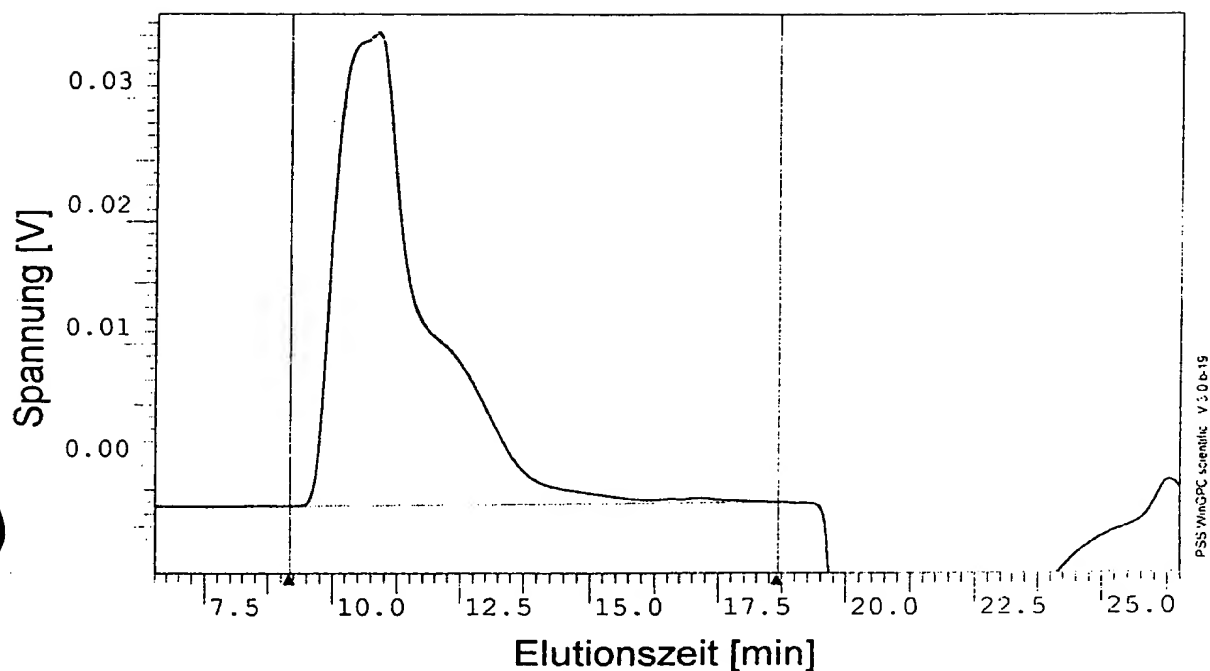


Probe : Malatylstärke/Hy
 Integration von : Montag
 Integration bis : Montag
 Eichfile : pull-no3.EIC
 MHK - A : 7.140E-01
 Int.Stand.-E : 0.000 ml
 Pumpe : TSP P100
 Konzentration : 1.000 g/l
 Säule 1 : HB 40 VOR
 Säule 2 : HB 1000
 Säule 3 : HB 40
 Detektor 1 : Shodex RI
 Operateur :

8.966 ml
 18.386 ml
 Eluent : Bidest. H2O
 MHK - K : 1.363E-02 ml/g
 Int.Stand.-M : 0.000 ml
 Flußrate : 1.000 ml/min
 Injektvolumen : 200.000 µl
 Temperatur :
 Temperatur :
 Temperatur :
 Versatz : 0.000 ml
 Messintervall : 1.000 sec

Shodex RI	
Mn :	4.054E+05 g/mol
Mw :	1.977E+07 g/mol
Mz :	4.307E+07 g/mol
Mv :	1.563E+07 g/mol
D :	4.877E+01
[n] :	1.866E+03 ml/g
Vp :	1.002E+01 ml
Mp :	3.228E+07 g/mol
FI :	8.639E-02 ml*V
<450	0.00
w% :	100.00
>967934140	0.00

Fig. 8



Probe : Malatylstärke/W

Messwerte von : Montag

Messwerte bis : Montag

Eichfile : pull-no3.EIC

MHK - A : 7.140E-01

Int.Stand.-E : 0.000 ml

Pumpe : TSP P100

Konzentration : 1.000 g/l

Säule 1 : HB 40 VOR

Säule 2 : HB 1000

Säule 3 : HB 40

Detektor 1 : Shodex RI

Operateur :

Eluent :

MHK - K : 1.363E-02 ml/g

Int.Stand.-M : 0.000 ml

Flußrate : 1.000 ml/min

Injektvolumen : 200.000 µl

Temperatur :

Temperatur :

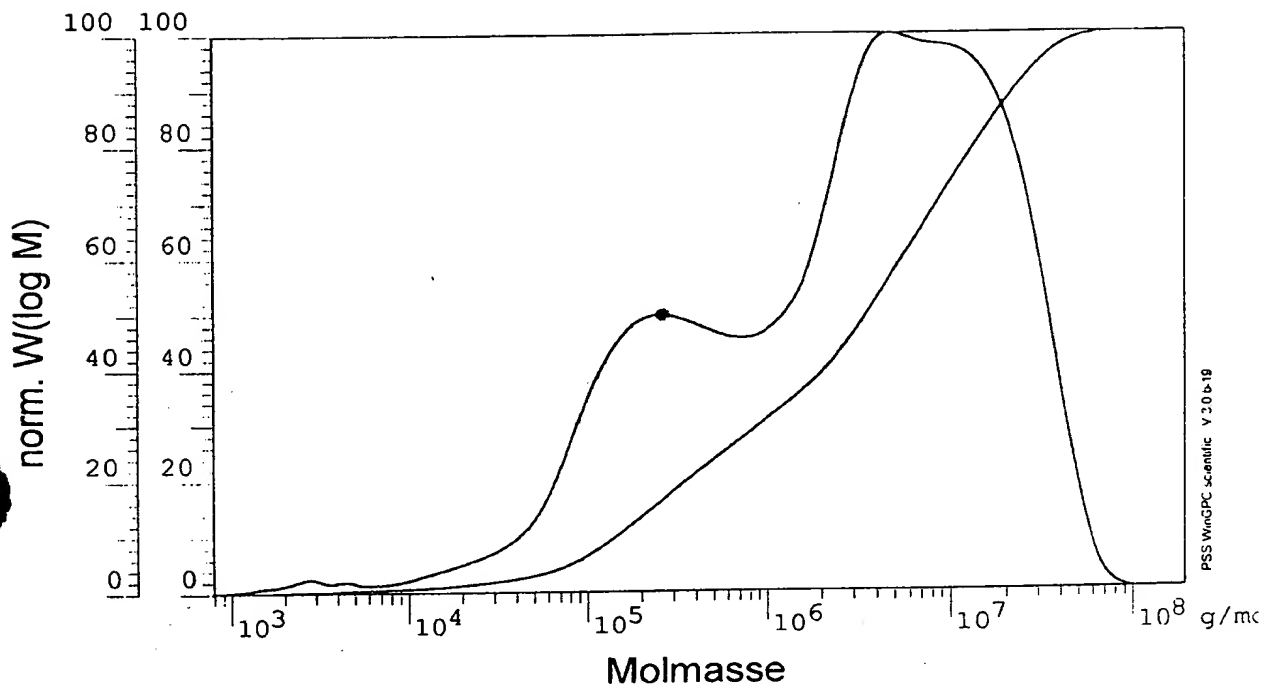
Temperatur :

Versatz : 0.000 ml

Messintervall : 1.000 sec

Peak	Komponente	VP [ml]	F [V*ml]	F [%]	C [g/l]	C [%]
A :						
Summe			0.0000	100.0000	0.0000	100.0000

Fig. 9



Probe : Malatylstärke/W
 Integration von : Montag
 Integration bis : Montag
 Eichfile : pull-no3.EIC
 MHK - A : 7.140E-01
 Int.Stand.-E : 0.000 ml
 Pumpe : TSP P100
 Konzentration : 1.000 g/l
 Säule 1 : HB 40 VOR
 Säule 2 : HB 1000
 Säule 3 : HB 40
 Detektor 1 : Shodex RI
 Operateur :

9.189 ml
 18.678 ml
 Eluent : Bidest. H2O
 MHK - K : 1.363E-02 ml/g
 Int.Stand.-M : 0.000 ml
 Flußrate : 1.000 ml/min
 Injektvolumen : 200.000 µl
 Temperatur :
 Temperatur :
 Temperatur :
 Versatz : 0.000 ml
 Messintervall : 1.000 sec

Shodex RI		
Mn :	1.939E+05	g/mol
Mw :	8.100E+06	g/mol
Mz :	2.307E+07	g/mol
Mv :	6.085E+06	g/mol
D :	4.177E+01	
[n] :	9.516E+02	ml/g
Vp :	1.090E+01	ml
Mp :	4.780E+06	g/mol
FI :	7.812E-02	ml*V
<270	0.00	
w% :	100.00	
>724536690	0.00	

Fig. 10